

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom



Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 03 september 1999 onder nummer 1012975,

ten name van:

**DHV WATER B.V.**

te Amersfoort, Nederland en

**NV WATERLEIDINGMAATSCHAPPIJ OOST-BRABANT**

te 's-Hertogenbosch, Nederland en

**STORK FRIESLAND B.V.**

te Gorredijk, Nederland en

**NV WATERLEIDING FRIESLAND**

te Leeuwarden, Nederland

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Werkwijze voor het verwijderen van organische stoffen (TOC), pesticiden, of andere stoffen uit een zoutoplossing",  
en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 15 maart 2002

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,  
voor deze,

drs. N.A. Oudhof

UITTREKSEL

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het verwijderen van organische stoffen (TOC), pesticiden of andere specifieke stoffen uit een zoutoplossing, bijvoorbeeld uit een van de waterzuivering afkomstig regeneraat. Volgens de uitvinding wordt de TOC bevattende waterige zoutoplossing behandeld in een ontzoutingsmembraan volgens het dead-end principe, waarbij geen langsstroming met gas en/of vloeistof langs het membraan plaatsvindt en ook geen continue concentraatafvoer plaatsvindt, waarna het verkregen permeaat wordt hergebruikt en het bij spoelen verkregen concentraat wordt afgevoerd.

De TOC bevattende waterige zoutoplossing wordt aan de voedingszijde van de membraanmodule ingeleid bij een flux van circa 5-75 l/(m<sup>2</sup>/h), een voedingsdruk van 4-12 bar gedurende 30-40 minuten, terwijl het TOC-arme permeaat wordt afgevoerd. Bij voorkeur wordt gewerkt bij een flux van 15-25 l/(m<sup>2</sup>/h) en een druk van circa 8 bar bij een behandelingsduur van circa 30 minuten.

Het gebruikte membraan is tubulair, capillair, holle vezel of spiraalgewonden en gebruikelijk van het type nanofiltratie of RO.

Werkwijze voor het verwijderen van organische stoffen (TOC), pesticiden, of andere stoffen uit een zoutoplossing.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het verwijderen van organische stoffen (TOC) uit een waterige zoutoplossing, bijvoorbeeld uit een van waterzuivering afkomstig regeneraat.

5 Met name in de waterbehandeling maakt men gebruik van ontzoutingsmembranen, bijvoorbeeld RO ("reverse osmosis"), voor de verwijdering van eenwaardige ionen en nanofiltratie voor de verwijdering van tweewaardige ionen en ook voor de verwijdering van organische stoffen, pesticiden of andere stoffen, maar ook van organische stoffen zoals humuszuren, en  
10 andere opgeloste organische stoffen (TOC). Daarbij wordt het water ontkleurd door bijvoorbeeld voorbehandeld grondwater, dat 4-8 mg/l TOC en een kleur van 15-50 mg Pt/l bevat te voeren door een ionenwisselaar, waarbij  
15 humuszuren worden uitgewisseld tegen chloride ionen. Gebleken is, dat na circa 6 - 14 weken de ionenwisselaar in staat is voor nagenoeg 100% kleur te verwijderen, waarna echter het kleurgehalte in het effluent toeneemt.

20 Dit is het teken dat de ionenwisselaar geregenereerd dient te worden, waarbij op de hars afgezette organische stoffen, zoals humuszuren, worden uitgewisseld tegen chloride ionen.

De daarbij vrijkomende vloeistof wordt het regeneraat genoemd, dat circa 2.000-10.000 mg/l TOC, circa 25-125 g/l Na en circa 25-125 g/l Cl bevat.  
25

Na de regeneratie wordt de ionenwisselaar weer in bedrijf genomen.

Het hierbij ontstane met organische stoffen verrijkte regeneraat vormt een ernstig milieuprobleem en kan niet zomaar  
30 worden gedumpt. In de huidige techniek wordt het regeneraat ingedampt, waarbij de droogrest wordt afgevoerd.

Tot nu toe heeft men getracht dergelijke met TOC sterk verontreinigde regeneraten te behandelen in ontzoutingsmembranen, waarbij men het optreden van concentratie polarisatie tracht te beperken, ter vermijding van de ophoping van  
35 zouten aan het membraanoppervlak met het gevolg, dat niet al-

leen de ongewenste organische stoffen worden tegengehouden maar ook een hoog percentage van de zouten. Dit is ongewenst vooral wanneer men het aldus behandelde regeneraat wederom wil toepassen voor het regenereren van de ionenwisselaar bij de waterbehandeling. Bij de bekende techniek heeft men getracht de concentratie polarisatie, d.w.z. ophoping van zouten aan het membraanoppervlak, te voorkomen door continue langsstroming met vloeistof dan wel met een gas/vloeistof mengsel. De beperking van de concentratie polarisatie is van belang met het oog op

1. Scalingsproblematiek;

Bij overschrijding van het oplosbaarheidsprodukt kan precipitatie optreden bij een te hoge concentratie polarisatie.

2. Retentie van zouten;

Bij een hoge mate van concentratie polarisatie neemt de retentie, d.w.z. verwijdering van zouten, af.

Bij de bekende techniek wordt de langsstroming bij nanofiltratie en reverse osmose (RO) installaties, waarbij gebruik wordt gemaakt van tubulaire, capillaire, holle vezel of spiraalgewonden membranen, gerealiseerd door

1. continue afvoer van concentraat

2. circulatie over het membraan.

De uitvinding verschaft een werkwijze voor het verwijderen van organische stoffen (TOC), pesticiden of andere specifieke stoffen uit een zoutoplossing, bijvoorbeeld uit een van de waterzuivering afkomstig regeneraat, met het kenmerk, dat de TOC bevattende waterige zoutoplossing wordt behandeld in een ontzoutingsmembraan volgens het dead-end principe, waarbij geen langsstroming met lucht en/of water langs het membraan plaatsvindt, waarna het verkregen permeaat wordt hergebruikt en het na spoelen verkregen concentraat wordt afgevoerd.

Volgens de onderhavige uitvinding wordt het bovengeschetste fenomeen van concentratie polarisatie, dat optreedt bij het bedrijven van ontzoutingsmembranen, gecombineerd met het zogenaamde dead-end principe, waarbij de te behandelen zoutoplossing aan de voedingszijde in de membraanmodule wordt gebracht waarbij geen langsstroming met gas en/of vloeistof langs het membraan wordt toegepast. Er vindt derhalve geen

recirculatie plaats en bovendien wordt het concentraat niet continu afgevoerd. Het dead-end principe wordt algemeen toegepast in micro- en ultrafiltratietechnieken zijnde niet ontzoutingsmembranen. Micro- en ultrafiltratie verwijderen geen humuszuren (TOC) en pesticiden.

Verrassenderwijze is gebleken, dat door deze wijze van bedrijfsvoering de werking van het membraan drastisch verandert. Anders dan bij de bekende techniek worden de zouten bij de dead-end bedrijfsvoering niet of in mindere mate tegengehouden.

Gebleken is dat het ontzoutingsmembraan geen zouten of in mindere mate zouten verwijdert, terwijl de ongewenste organische stoffen, zoals bijvoorbeeld humuszuren of pesticiden of andere stoffen, wel worden verwijderd.

Dat dit volgens de onderhavige uitvinding wel mogelijk is heeft te maken met de hoge concentratie polarisatie die door het dead-end bedrijven van de ontzoutingsmembranen ontstaat. Samenvattend komt het volgens de uitvinding daar op neer dat door de specifieke wijze van bedrijfsvoering volgens het dead-end principe waarbij geen langsstroming met gas en/of vloeistof langs het membraan plaatsvindt, een hoge concentratie polarisatie aan het membraanoppervlak wordt gerealiseerd, waardoor de werking en/of de eigenschappen van het ontzoutingsmembraan worden veranderd. Dit heeft tot gevolg dat zeer specifieke stoffen, veelal van organische aard, met behulp van de gebruikte ontzoutingsmembranen volgens de onderhavige techniek verrassenderwijze kunnen worden verwijderd zonder ontzouting.

Goede resultaten worden volgens de onderhavige uitvinding verkregen, wanneer een TOC bevattende waterige zoutoplossing aan de voedingszijde van het membraan wordt ingebracht bij een flux van 5-75 l/(m<sup>2</sup>xuur), een voedingsdruk van 4-12 bar gedurende 30-40 minuten, waarbij het verkregen TOC arme permeaat wordt afgevoerd.

Typisch bevat de te behandelen waterige zoutoplossing volgens de uitvinding vóór de behandeling circa 2000 mg/l TOC, circa 105 g/l Na<sup>+</sup> en circa 60 g/l Cl<sup>-</sup>, terwijl na de behandeling het verkregen permeaat slechts circa 40 mg/l TOC en nog steeds circa 105 g/l Na<sup>+</sup> en circa 60 g/l Cl<sup>-</sup> bevatte.

De volgens de uitvinding te gebruiken membranen zijn de gebruikelijke tubulaire, capillaire, holle vezel of spiraal gewonden-membranen.

Het volgens de uitvinding gebruikte membraan is bijvoorbeeld een commercieel beschikbaar membraan van Stork, membraantype NX 4505, met de volgende gespecificeerde kenmerken in het geval, dat langsstroming wordt toegepast:

- $\text{MgSO}_4$  retentie (0,5% gewichtsooplossing) >95%
- $\text{NaCl}$  retentie (2,5% gewichtsooplossing) <50%
- diameter tubulair 5,2 mm.

Vastgesteld is dat wanneer een dergelijke installatie met continue langsstroming, door recirculatie, wordt bedreven een retentie van zouten plaatsvindt van circa 70% (gemeten als Elektrisch Geleidings Vermogen, EGV). Wanneer hetzelfde membraan volgens de uitvinding wordt bedreven, met andere woorden zonder langsstroming, neemt de retentie van EGV zeer snel af binnen enkele minuten tot praktisch 0%. In beide gevallen was er geen sprake van concentraatafvoer.

De onderhavige uitvinding kan in het algemeen worden toegepast bij de behandeling van vloeistoffen met een naar verhouding hoog organisch stofgehalte, bijvoorbeeld humuszuren, of pesticiden of andere specifieke stoffen, waarbij alleen de organische stoffen c.q. pesticiden of andere specifieke stoffen dienen te worden verwijderd en niet de anorganische zouten.

Een voorbeeld van een dergelijke toepassing ligt op het gebied van de behandeling van een bij de waterzuivering afkomstig regeneraat. Dit regeneraat wordt verkregen wanneer men drinkwater wil verkrijgen uit grondwater, dat een hoog gehalte aan organische stoffen, bijvoorbeeld humuszuren, bevat. Daarbij leidt men het grondwater in een kolom gevuld met een hars met een korrelgrootte van enkele millimeters, welke hars beladen is met ionen. Door het grondwater langs de korrels te laten stromen vindt er ionenuitwisseling op de hars plaats, met het gevolg, dat de hars steeds meer beladen wordt met humuszuren, totdat de hars als het ware verzadigd raakt. Dat is het moment dat de hars geregenereerd dient te worden, waarbij de hars gespoeld wordt met een sterke zoutoplossing (100-150 g/l), waardoor de humuszuren uitgewisseld worden tegen het zout. De hierbij verkregen waterige vloeistof met een

hoge concentratie aan humuszuren en zouten wordt het regeneraat genoemd, dat bij de stand der techniek veelal in situ wordt ingedampt, waarbij de vaste stof (zout en humuszuur) wordt afgevoerd. Zulks is echter uit het oogpunt van milieu en kosten ongewenst. Door toepassing van de onderhavige werkwijze wordt dit probleem op doeltreffende wijze opgeheven, met het gevolg, dat na scheiding van de humuszuren van de zoutoplossing de zoutoplossing bij een volgende regeneratie van de ionenwisselaar opnieuw kan worden gebruikt, daarbij verrijkt met nieuw zout.

Dit is typisch een voorbeeld, waarbij een combinatie van technieken, zoals ionenwisseling en dead-end nanofiltratie, een efficiënte en duurzame verwijdering van organische stoffen, in dit geval humuszuren, uit waterige vloeistoffen mogelijk maakt.

Een andere toepassing ligt op het terrein van de behandeling, vóór zuivering, van zeewater volgens de onderhavige werkwijze, waarbij gebruik wordt gemaakt van dead-end nanofiltratie. De in zeewater aanwezige organische stoffen, zoals humuszuren, kunnen door toepassing van de onderhavige werkwijze efficiënter worden verwijderd dan met behulp van toegepaste voorzuivering via microfiltratie of ultrafiltratie. Door deze voorbehandeling wordt de vervuiling van de bij de zeewaterontzouting gebruikte RO membranen beperkt.

Nog een andere toepassing ligt op het terrein van de specifieke verwijdering van pesticiden, waarbij gebruik wordt gemaakt van dead-end RO.

Het spreekt voor zich dat de werkwijze volgens de uitvinding niet is beperkt tot de bovengenoemde toepassingsmogelijkheden.

De uitvinding wordt thans aan de hand van de behandeling van gekleurd drinkwater, zoals weergegeven in het bijgaande stappenschema 1 - 4, nader toegelicht (fig. 1 en 2).

Stap 1. Drinkwater wordt door een ionenwisselaar geleid.

Stap 2. De ionenwisselaar wordt geregenereerd.

Stap 3. Het regeneraat wordt behandeld volgens de uitvinding en

Stap 4. Spoelen/concentraatafvoer.

1. Drinkwater wordt door een ionenwisselaar geleid.

Hierbij wordt de ionenwisselaar van boven naar beneden doorstroomd met voorbehandeld grondwater met een samenstelling van circa 5-6 mg/l TOC en een kleur van circa 25 mg Pt/l, waarbij het chloridegehalte verwaarloosbaar ( $< 200$  mg/l) is. In de ionenwisselaar worden de organische stoffen, zoals humuszuren, uitgewisseld tegen chloride ionen. Gedurende circa 6 - 14 weken blijkt de ionenwisselaar praktisch 100% van de organische stoffen te kunnen verwijderen, waarna het verwijderingsvermogen gaat afnemen met het gevolg dat het kleur-  
gehalte in het effluent toeneemt.

## **2. De ionenwisselaar wordt geregenereerd.**

Bij het regenereren wordt de ionenwisselaar van beneden naar boven doorstroomd met een kleurloze zoutoplossing, die circa 100-150 g/l NaCl bevat. Hierbij wordt het door de hars gebonden humuszuur uitgewisseld tegen chloride ionen. De aan de bovenzijde van de ionenwisselaar vrijkomende vloeistof, die het (vuile) regeneraat is, heeft de volgende samenstelling: circa 2000 mg/l TOC, circa 105 g/l Na en circa 60 g/l Cl. Na de regeneratie wordt de ionenwisselaar opnieuw in bedrijf gesteld.

## **3. Het regeneraat wordt behandeld volgens de uitvinding.**

Het vuile regeneraat, dat afkomstig is van de ionenwisselaar wordt volgens de onderhavige werkwijze via dead-end nanofiltratie behandeld. Hierbij is de klep in de concentraatleiding gesloten, hetgeen betekent, dat er geen afvoer van concentraat plaatsvindt en er wordt ook niet gerecirculeerd. De klep in de permeaat/produktieafvoer is geopend. Gedurende 30-40 minuten wordt deze bedrijfstoestand gehandhaafd, waarbij een recovery van circa 80-90% wordt verkregen. Het regeneraat wordt hierbij aangevoerd met een flux van circa 15 - circa 25 l/(m<sup>2</sup>xh) bij een druk van circa 8 bar.

Het hierbij verkregen permeaat/produkt van de nanofiltratie (NF) bevat circa 40 mg/l TOC en circa 105 g/l Na en circa 60 g/l Cl, welk permeaat opnieuw kan worden gebruikt voor het regenereren van de ionenwisselaar, nadat het permeaat verder is verrijkt met zout.

Verrassenderwijze wordt hierbij praktisch geen Na en Cl verwijderd dank zij de hoge concentratiepolarisatie aan het



membraanoppervlak, terwijl de humuszuren (TOC) praktisch volledig, dat wil zeggen voor circa 98%, worden verwijderd.

#### **-4. Spoelen/concentraatafvoer.**

Na het bereiken van een bepaalde recovery, dat wil zeggen na een bepaalde tijd, wordt de inhoud van de NF module, dat wil zeggen concentraat, gespuid. Hierbij wordt de NF module met lucht en water gespoeld gedurende enkele seconden, terwijl de klep in de concentraatafvoerleiding open wordt gehouden. Dit spuien vindt plaats onder lage druk en tijdens het spuien is de klep in de permeaatproduktafvoer gesloten.

Het hierbij verkregen concentraat bevat een hoog gehalte aan TOC (typisch circa 5000-100.000 mg/l TOC) en ook dezelfde hoeveelheid zout als het permeaat (tijdens experiment: circa 105 g/l Na en circa 60 g/l Cl). Het ontstane concentraat (typisch 5-20% van de voeding) wordt verder verwerkt en afgevoerd.

Na het spuien wordt de NF module wederom in bedrijf gesteld (bedrijfsstand 3).

## CONCLUSIES

5           1. Werkwijze voor het verwijderen van organische  
stoffen (TOC), pesticiden of andere specifieke stoffen uit een  
zoutoplossing, bijvoorbeeld uit een van de waterzuivering af-  
komstig regeneraat, **met het kenmerk**, dat de TOC bevattende  
waterige zoutoplossing wordt behandeld met een ontzoutingsmem-  
10       braan volgens het dead-end principe, waarbij geen langsstro-  
ming met gas en/of vloeistof langs het membraan plaatsvindt,  
en ook geen continue concentraatafvoer plaatsvindt, waarna het  
verkregen permeaat wordt hergebruikt en het na spoelen verkre-  
gen concentraat wordt afgevoerd.

15           2. Werkwijze volgens conclusie 1, **met het kenmerk**,  
dat het gebruikte gas lucht is en de gebruikte vloeistof wa-  
ter.

20           3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, **met het ken-  
merk**, dat het ontzoutingsmembraan van het type nanofiltratie  
of RO ("reverse osmose") is.

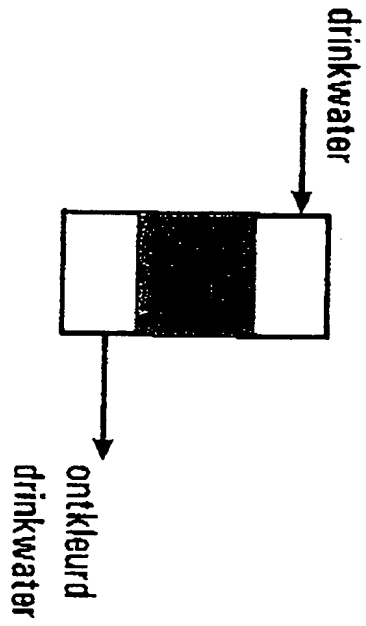
            4. Werkwijze volgens conclusies 1 - 3, **met het ken-  
merk**, dat het membraan tubulair, capillair, holle vezel of  
spiraalgewonden is.

25           5. Werkwijze volgens conclusie 1 - 4, **met het ken-  
merk**, dat de TOC bevattende waterige zoutoplossing aan de voe-  
dingszijde van de membraanmodule wordt ingeleid bij een flux  
van 5-75 l/(m<sup>2</sup>/h), een voedingsdruk van 4-12 bar gedurende 30-  
40 minuten, terwijl het TOC-arme permeaat wordt afgevoerd.

30           6. Werkwijze volgens conclusie 1 - 5 2, **met het ken-  
merk**, dat de flux 15-25 l/(m<sup>2</sup>.h) is, de druk circa 8 bar be-  
draagt bij een dead-end filtratiecyclus van circa 30 minuten.

35           7. Werkwijze volgens conclusies 1 - 6, **met het ken-  
merk**, dat vóór de behandeling de waterige zoutoplossing circa  
2000 mg/l TOC, circa 105 g/l Na<sup>+</sup> en circa 60 g/l Cl<sup>-</sup> bevat,  
terwijl het na de behandeling verkregen permeaat circa 40 mg/l  
TOC, circa 105 g/l Na<sup>+</sup> en circa 60 g/l Cl<sup>-</sup> bevat.

1. Ionenwisseling  
tijdens bedrijf



2. Ionenwisseling  
tijdens regenereren

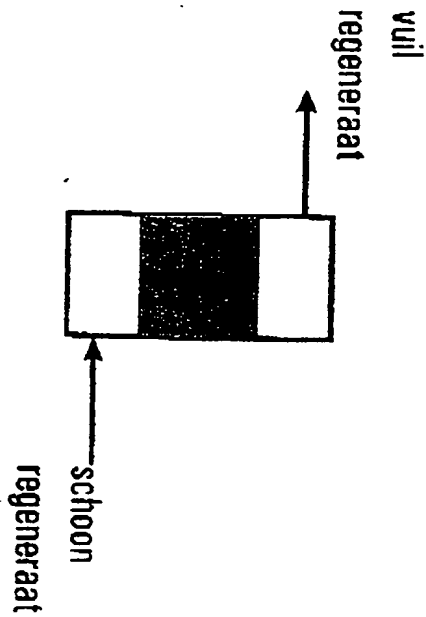
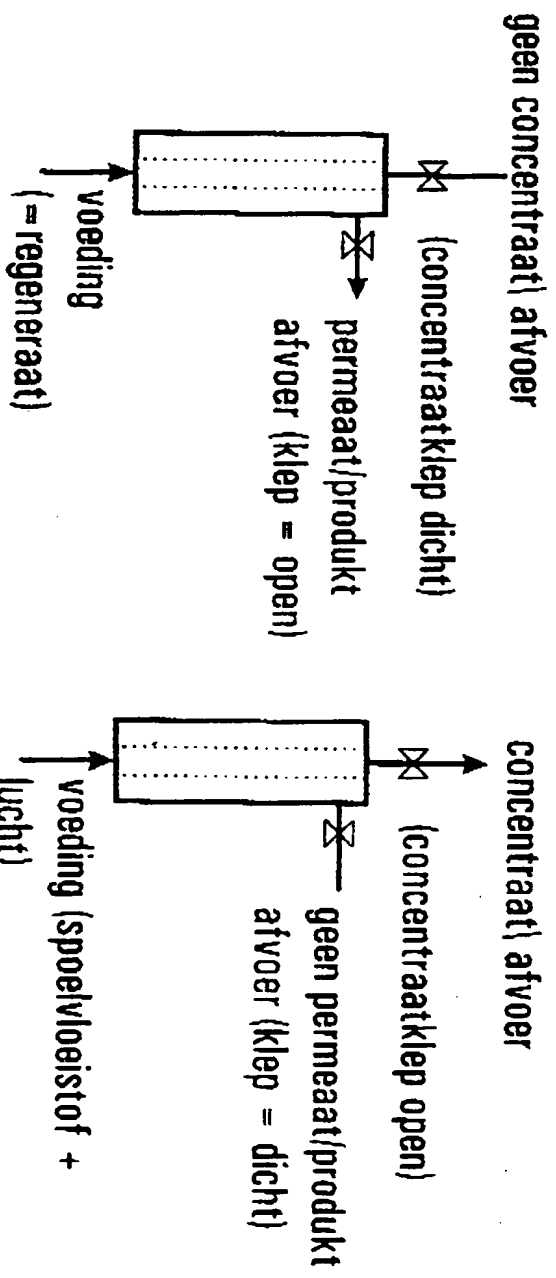


Fig. 1

*ga'*



3. Nanofiltratie tijdens bedrijf (dead-end)

4. Nanofiltratie tijdens spoelen/concentraat afvoer

Fig. 2

96'